

Jörg Neuffer und Joachim Goerdeler

s-Triazinthione, V¹⁾

Die Reaktion von *N*-substituierten Amidino-Verbindungen mit Acylsenfölen²⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 12. April 1972)

Die Reaktion von Aroylsenfölen und Äthoxycarbonylsenfölen mit *N*-Phenyl-amidino-Verbindungen führt in vielen Fällen zu Gemischen von *N*-Phenyl-triazinthonen (1—3, 7), bedingt durch Reaktion am substituierten N des Amidins, und *N*-Imido-*N'*-aroyl-thioharnstoffen (1:1-Addukten) (4—6, 8), bedingt durch Reaktion an der NH-Gruppe des Amidins. Die letztgenannte Reaktion ist die allgemeinere. Das Verhältnis von Triazin und 1:1-Addukt ist stark abhängig von der Reaktionstemperatur und von der Art der Amidino-Verbindung. Hierbei nehmen die *S*-Alkyl-*N*-phenyl-isothioharnstoffe eine Sonderstellung ein (Bevorzugung des Triazins). Daneben spielt noch die Acylierungsreaktion (Übertragung des Aroylrestes auf das Amidin) eine Rolle, abhängig von der Elektrophilie des Senföls. — Die 1:1-Addukte bilden weder spontan noch thermisch Triazine. Solche mit geeigneten Abgangsgruppen können aber durch Alkali cyclisiert werden.

s-Triazinethiones, V¹⁾

Reaction of *N*-substituted Amidino Compounds with Acyl Isothiocyanates²⁾

The reaction of aroyl isothiocyanates and of ethoxycarbonyl isothiocyanate with *N*-phenyl-amidino compounds in many cases affords mixtures of an *N*-phenyltriazinethione (1—3, 7) and an *N*-imido-*N'*-aroylthiourea (1:1-adduct) (4—6, 8). The triazines originate by reaction of the substituted N of the amidines, the thioureas by addition to the NH-group of the bases. The latter reaction is the more general one. The ratio of the yields depends strongly on the reaction temperature and on the type of amidino compound. The reaction of *S*-alkyl-*N*-phenylisothioureas is an exception in that it results in preferential formation of the triazine. Apart from these concurring reactions transacylation (transfer of the aroyl group to the amidine) may occur, depending on the electrophilic strength of the isothiocyanates. — The 1:1-adducts do not form triazines spontaneously or thermally, but compounds with suitable leaving groups can be cyclized by treatment with alkali.

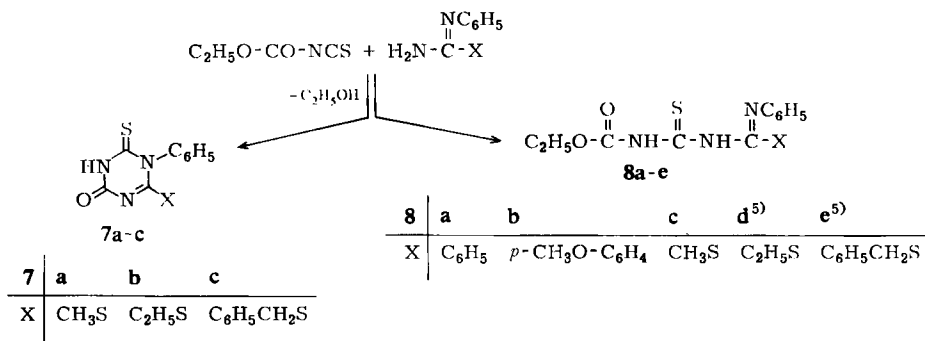
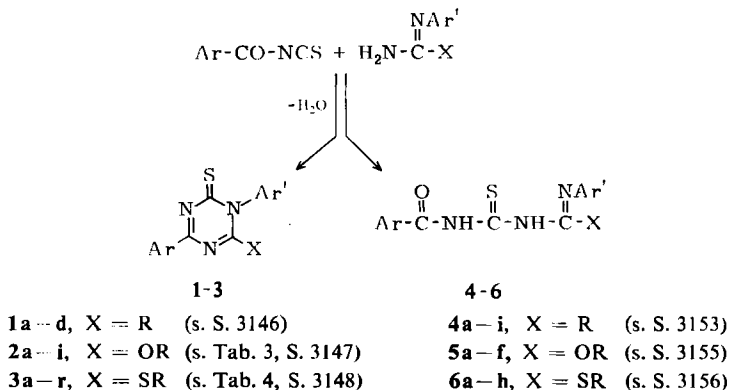
Johnson und Elmer³⁾ bezeichneten das von ihnen erhaltene Reaktionsprodukt aus Benzoylsenfölen und *S*-Benzyl-*N*-phenyl-isothioharnstoff als ein Triazinthion, für das zwei Alternativformeln in Frage kämen. Die Richtigkeit dieser Auffassung wurde in

¹⁾ IV. Mittel.: J. Neuffer und J. Goerdeler, Chem. Ber. 104, 3498 (1971).

²⁾ Vorgetragen auf dem Third International Congress of Heterocyclic Chemistry, Sendai, August 1971.

³⁾ T. B. Johnson und M. S. Elmer, Amer. chem. J. 30, 178 (1903).

unserer 1. Mitteilung⁴⁾ durch Klärung der Strukturfrage gezeigt. Umfangreiches Versuchsmaterial hat nun ergeben, daß die Reaktion von Aroylsenfölen und von Äthoxycarbonylsenfölen mit *S*-Alkyl-*N*-aryl-isothioharnstoffen zu Triazinen allgemein ist und gute Ausbeuten liefert. Nur angedeutet ist hier (bei niederen Temperaturen) eine Konkurrenzreaktion, die Bildung von alkalilöslichen Aroyl-imidoyl-thioharnstoffen. Beim Übergang zu anderen Amidinoverbindungen jedoch bleibt die Triazinbildung oft aus, während die Synthese der Thioharnstoffe stark in den Vordergrund tritt. Diese beiden Reaktionen lassen sich wie folgt wiedergeben:



Zur Umsetzung wurde das gelöste Senfölen im Molverhältnis 1:1 zur Lösung des Amidins getropft. Die Reaktion erfolgte schon bei 0° ziemlich schnell (Gelbfärbung), aber doch langsamer als die analoge Umsetzung mit unsubstituierten Amidinverbindungen⁶⁾. Die Trennung von Triazin und Thioharnstoff wurde meist mit Alkali bewirkt.

Auch im Fall der Triazinbildungen sind vorgelagerte 1:1-Addukte, Isomere von 4-6 bzw. 8, anzunehmen. Der Unterschied zwischen den beiden Konkurrenzreaktionen besteht also primär in dem verschiedenen Angriffspunkt (NH oder NAr), sekundär in der sehr verschiedenen Cyclisierungstendenz der 1:1-Addukte.

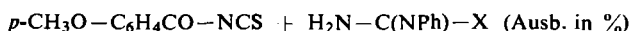
⁴⁾ J. Goerdeler und J. Neuffer, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 2791.

⁵⁾ Nur in Lösung hergestellt.

⁶⁾ J. Goerdeler und J. Neuffer, *Chem. Ber.* **104**, 1580 (1971).

Einige Ergebnisse systematischer Abwandlung von Struktur und Temperatur sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Tab. 1. Abhängigkeit der Produktzusammensetzung vom Basentyp und der Temperatur bei der Reaktion:



X	Lösungsmittel	0°		64° (Toluol)	
		Triazin	1:1-Addukt	Triazin	1:1-Addukt
CH ₃	Äther	16	12	1	27
t-C ₄ H ₉	Äther	0	55	0	64
C ₆ H ₅	CH ₂ Cl ₂	Spuren	60	Spuren	72
CH ₃ O	Äther	31	41	1	79
C ₆ H ₅ O	CH ₂ Cl ₂	1	67	Spuren	83
C ₂ H ₅ S	Äther	69	13	10	80
p-H ₃ C-C ₆ H ₄ S	CH ₂ Cl ₂	1	55	Spuren	67
(CH ₃) ₂ N	Äther	0	48 ⁷⁾	0	70 ⁷⁾

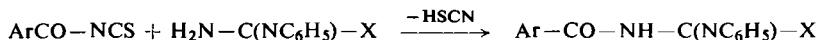
Tab. 2. Abhängigkeit der Produktzusammensetzung vom Senföly und von der Temperatur bei der Reaktion:



R	X = C ₆ H ₅ ⁸⁾		X = C ₂ H ₅ S			
	0° (CH ₂ Cl ₂)	64° (Toluol)	0° (Äther)	1:1-Addukt	64° (Toluol)	1:1-Addukt
C ₆ H ₅	25	43	67	6 ⁷⁾	18	54 ⁷⁾
p-H ₃ C-C ₆ H ₄	⁹⁾	50	69	9	16	57
p-Cl-C ₆ H ₄	12	26	68	6	19	37
p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	60	72	69	13	10	80
p-O ₂ N-C ₆ H ₄	13 ⁷⁾	⁹⁾	67	6 ⁷⁾	24	32 ⁷⁾
C ₂ H ₅ O	27	⁹⁾	81	5	24	57

Aus diesen Tabellen und zusätzlichen Beobachtungen geht hervor:

1. Die Summe der Ausbeuten an Triazin und 1:1-Addukt erreicht nie 100%. Eine der Nebenreaktionen (Dünnschicht-Chromatogramme zeigen stets viele Flecke) ist die Bildung von Acylamidinen:



SCN⁻-Ionen ließen sich in fast allen Ansätzen nachweisen. Einige Acylamide wurden isoliert und strukturell durch Vergleich gesichert.

Die Acylierungsreaktion nimmt bei steigender Elektrophilie des Senföly zu (vgl. auch I. c.⁶⁾), ein Einfluß der Struktur des *N*-Phenyl-amidins trat nicht klar hervor.

2. Beim Verhältnis Triazin/1:1-Addukt ist — außer der schon erwähnten Sonderstellung der *S*-Alkyl-*N*-phenyl-isothioharnstoffe — auffallend die starke Temperatur-

⁷⁾ Nicht rein dargestellt.

⁸⁾ Hier bildet sich praktisch kein Triazin.

⁹⁾ Nicht bestimmt.

abhängigkeit. Hingegen ist die Summe beider in vielen Fällen annähernd temperaturunabhängig. Sie scheint auch nicht wesentlich vom Lösungsmittel abzuhängen.

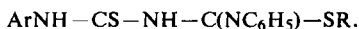
Es ist möglich, daß die kinetisch kontrollierte Additionsreaktion vorzugsweise am substituierten N erfolgt, vielleicht auf Grund der Mesomerie $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{NAr} \leftrightarrow \overset{\oplus}{\text{H}_2\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{NAr}}^{10}$. Diese Addukte können dann alternativ cyclisieren oder sich in die stabilen Isomeren **4–6, 8** mit temperaturabhängigen relativen Geschwindigkeiten umlagern.

Höhere Temperaturen als ca. 65° verfälschen die Ergebnisse wegen der thermischen Instabilität der 1:1-Addukte (s. S. 3144). Bei Temperaturen um oder unter 0° können Addukte unbekannter Struktur ausfallen¹¹.

3. Das Verhältnis Triazin/1:1-Addukt unterliegt ferner sterischen Einflüssen. Das geht z. B. aus der Gegenüberstellung von *N*-Phenyl-acetamidin einerseits, *N*-Phenyl-trimethylacetamidin und -benzamidin andererseits hervor (Tab. 1). Vielleicht ist auch damit der auffallende Unterschied von *S*-Aryl-isothioharnstoffen und *O*-Aryl-isoharnstoffen gegenüber den entsprechenden *S*- bzw. *O*-Alkyl-Verbindungen zu deuten.

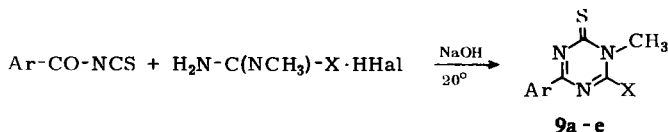
4. In keinem Fall wurde ein Gemisch von zwei isomeren Triazinen erhalten. Die 1:1-Addukte cyclisieren also nicht unter den Herstellungsbedingungen.

Die glatte Bildung der Triazine **3a–r** ist auf dem Hintergrund früherer Arbeiten überraschend. *Johnson*³⁾ isolierte nämlich nach der Umsetzung von Arylsenfölen mit *N*-Phenyl-isothioharnstoffen bei Raumtemperatur quantitativ Verbindungen des Typs



Das Senföl hatte also selektiv mit dem *unsubstituierten* N der Amidinogruppe reagiert, während Benzoylsenföl, wie gezeigt, vorzugsweise am *substituierten* N angreift. Ob Umlagerungen dabei eine Rolle spielen, ist ungewiß.

Die oben beschriebene Reaktion wurde auch mit einigen *N*-Methyl-amidino-Verbindungen ausgeführt, jedoch nach dem früher mitgeteilten Zweiphasen-Verfahren⁶⁾.



9	a ¹²⁾	b	c	d ¹³⁾	e ¹³⁾
X	Ph	Ph	Ph	CH ₃ S	CH ₃ S
Ar	Ph	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄	Ph	<i>p</i> -CH ₃ O-C ₆ H ₄

¹⁰⁾ NMR-Messungen ergaben, daß in CDCl₃ nur diese Form, nicht die tautomere $\text{HN}=\overset{\text{I}}{\text{C}}-\text{NAr}$ vorliegt. (Die Verbindungen zeigen ein recht scharfes Signal im Bereich von τ 5.1–5.9 (2H); die Protonen tauschen mit D₂O aus.) Vgl. auch *D. S. Prevorsek*, *J. physic. Chem.* **66**, 769 (1962).

¹¹⁾ So ergab z. B. die Reaktion von *p*-Chlor-benzoylsenföl mit *S*-Methyl-*N*-phenyl-isothioharnstoff bei 0° (Äther/Benzol 3:1) ein fast farbloses 1:1-Addukt, Schmp. ca. 105°, starke IR-Bande bei 1620/cm, dessen Schmelze zum Triazin erstarrte.

¹²⁾ Von *R. R. Schmidt*, *Chem. Ber.* **98**, 334 (1965), anders erhalten; angegebener Schmp. 230°.

¹³⁾ Auch aus dem entsprechenden *N*-unsubstituierten Thion mittels CH₂N₂ in etwa 10% Ausbeute erhalten.

Neben den Triazinen (Ausbeuten 20–40%) entstanden in beträchtlicher Menge gelbe, alkalilösliche Verbindungen, die nicht weiter untersucht wurden. Die Strukturformel der Triazine gründet sich auf Spektrenvergleich.

Eigenschaften der Triazine

a) Spektren

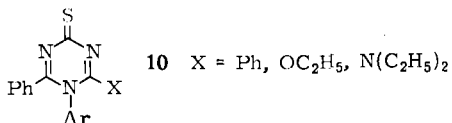
Das allgemeine Bild der IR-Spektren der Triazine hängt vor allem vom Substituenten X ab. Bei gleichem X sind die Spektren sehr ähnlich, auch nach Austausch von NAr gegen NCH₃ und von =S gegen =O. Hervortretend sind zwei Bandengruppen (in CHCl₃, cm⁻¹):

1. bei 1540–1570 s–ss (Verbindungen **1**) bzw. 1560–1590 s–ss (manchmal doppelt) (**2**) bzw. 1520–1535 s–ss (**3**);

2. bei 1465–1480 s–ss (**1**) bzw. 1460–1490 m–s (**2**) bzw. 1400–1460 m–s (manchmal doppelt) (**3**).

Eine stärkere Bande um 1200/cm, die bei unsubstituierten Triazinthionen generell zu finden ist⁶⁾, wurde hier nicht beobachtet. Auch sonst unterscheiden sich beide Typen nicht unbedeutend.

Die UV-Spektren (in Dioxan) enthalten in allen Fällen zwei Maxima bei 280 bis 305 nm (log ε 4.3–4.6) und bei 360–400 nm (log ε 3.3–3.9). Sie ähneln denen der unsubstituierten, tautomeriefähigen Triazinthione (und machen damit deren Gruppierung –NH–C(=S)– wahrscheinlich), unterscheiden sich aber deutlich von den Spektren des isomeren Typs **10**¹⁾.



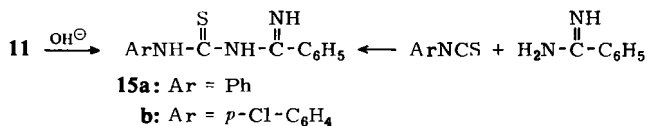
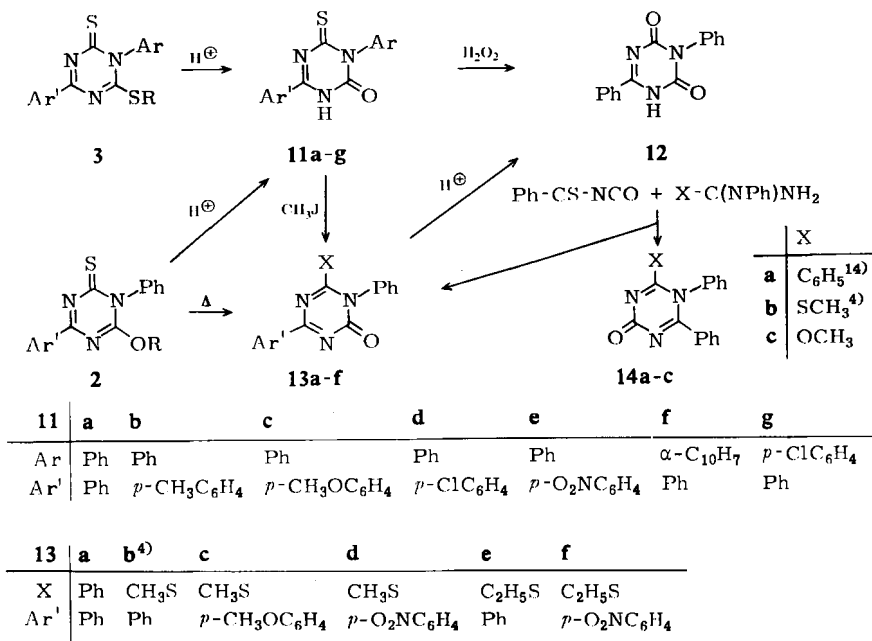
Die Verbindungen **10**¹⁾ besitzen vier Absorptionsbereiche (in Dioxan): 234–240 nm (log ε 4.3–4.5); 270–285 (4.1–4.2) (manchmal als Schulter); 305–320 (4.0–4.1) (oft als Schulter), Endabsorption bis ca. 500 nm oder sehr flaches Maximum bei ca. 395–450 (ca. 2).

b) Chemische Charakteristika und Strukturbeweis

Einige chemische Umwandlungen der Triazine zeigt das folgende Schema. Hineingenommen wurden Umsetzungen von Thiobenzoylisocyanat.

Bemerkenswert ist die glatte thermische Umlagerung **2** → **13** (vgl. hierzu l. c.⁶⁾. -- Manche der gelben Verbindungen **11** bilden hellerfarbige Hydrate (1 : 1), ein Zusammenhang mit der Struktur ist nicht erkennbar. Die Eigenschaften sprechen gegen eine offenkettige Struktur. Bei längerer Alkalieinwirkung erfolgt Abbau.

Die unabhängige Synthese von **15** aus Arylsenföle belegt auch die Struktur von **11**, **2** und **3**. Dieser Konstitutionsbeweis für die Triazine **2** und **3** bestätigt den andersartigen unserer 1. Mitteilung⁴⁾.



Eigenschaften der *N*-Imidoyl-*N'*-aroyl-thioharnstoffe

a) Spektren

Die IR-Spektren der Verbindungen 4–6, 8 in Chloroform enthalten eine NH-Bande bei 3400–3420/cm und eine weitere zwischen 2900 und 3250/cm; sie ändert sich nicht bei großer Verdünnung.

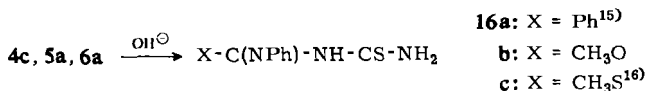
Die mittelstarken Carbonylbanden der Verbindungen 8 liegen bei 1760 und 1720 bis 1730/cm, die von 4–6 um 1700/cm, manchmal nur als Schultern einer nach 1660 bis 1680/cm verschobenen Absorption. Alle Verbindungen 5, die meisten 8 und manche 4 zeigen mittlere bis starke Banden bei 1600–1640/cm (C=N?). Die hervorstechende, oft gegliederte Hauptbande von 4 und 8 liegt zwischen 1480 und 1560/cm. Bei 5 und 6 ist sie aufgelöst in Einzelbanden bei ca. 1500 und 1540–1580/cm (Ar, NH-Deformation). Nur die Verbindungen 5 geben im NMR-Spektrum beide NH-Gruppen als deutliche Signale ($\tau_1 = 1.1$ – 1.2 , $\tau_2 = -2.7$ bis -2.8 in CDCl₃). Alle übrigen, soweit untersucht, zeigen nur ein oder kein NH-Signal.

¹⁴⁾ J. Goerdeler und H. Schenk, Chem. Ber. 99, 782 (1966).

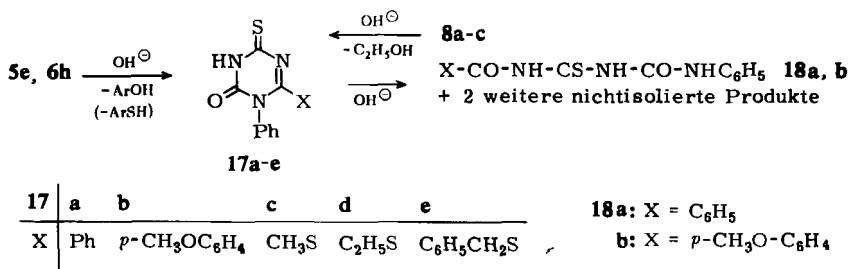
Die UV-Spektren weisen drei Maxima auf: 240–250 nm ($\log \epsilon$ 4.3–4.5); 280–290 (4.3–4.4); 310–330 (4.1–4.5). Die gelbe Farbe rührt von einer Absorption geringer Intensität her, die manchmal als Bande bei ca. 390 nm, meist als verschobene Endabsorption der vorhergehenden starken Bande erscheint.

b) Chemisches Verhalten

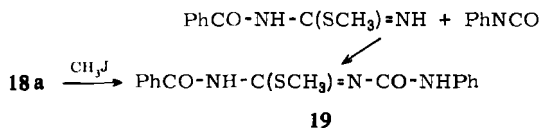
Die Verbindungen sind thermisch meist recht empfindlich, besonders solche mit Aryloxy- oder Arylmercapto-Gruppen. Beim Erhitzen bzw. Schmelzen erfolgt Dissoziation in die Komponenten, das abgespaltene Aroylsenföhl läßt sich IR-spektroskopisch oder durch Abfangreaktion nachweisen. Aus der Rekombination können u. a. Triazine entstehen, jedoch stets nur vom Typ 1–3, keine Isomeren. Erhitzte man z. B. **6b** und **6f** zusammen, so entstand ein Gemisch, das alle vier durch Kreuzung denkbaren Triazine (**3b, c, j, k**) enthält. – Die Verbindungen sind in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich. Mit verdünnter Natronlauge, evtl. mit Lösungsvermittler, bilden **4–6** (außer X = SAR, OPH) reversibel Salze. Längere Alkalieinwirkung spaltet:



In anderen Fällen erfolgt zunächst sehr schnelle Cyclisierung zu Thioxo-triazinonen **17**, dann Ringspaltung:



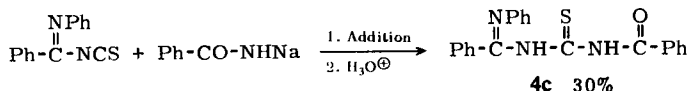
Zur Struktursicherung wurde das Methylierungsprodukt von **18a** unabhängig hergestellt:



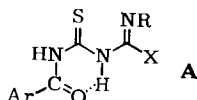
Ein weiterer Beweis für die Struktur eines 1:1-Addukts wurde durch andersartige Synthese erbracht:

15) Von J. Goerdeler und D. Weber, Chem. Ber. **101**, 3475 (1968), auf anderem Weg hergestellt.

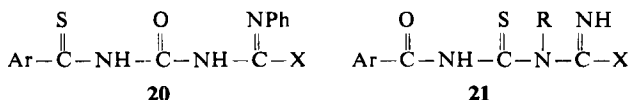
16) Unter der Formel **16c** wurde von T. B. Johnson³⁾ eine Verbindung beschrieben, die in Wahrheit die Formel $PhN=C(SCH_3)-N=C(SCH_3)-NH_2$ besitzt (s. Versuchsteil sowie H. G. Underwood und F. B. Dains, Univ. Kansas Sci. Bull. **24**, 5 (1936), C. A. **32**, 3399 (1938)).



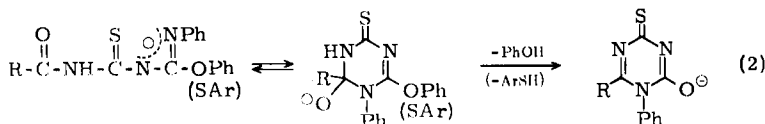
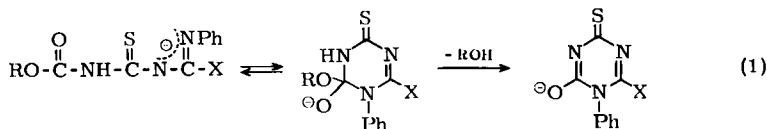
Die beschriebenen Reaktionen, zusammen mit den spektroskopischen Daten, sichern nach unserer Meinung die Sequenz in den Verbindungen **4–6**, **8**. Die beobachtete Chelatisierung legt Feinstrukturen wie **A** nahe.



Vielleicht hängt mit dieser Chelatstruktur auch das Unvermögen zur spontanen Cyclisierung zusammen. Es ist offensichtlich, daß jene anderen Acyl-imidoyl-harnstoffe bzw. -thioharnstoffe, die spontan Triazine bilden, nämlich **20** und **21**,



keine $\text{C}=\text{O} \cdots \text{HN}$ -Brücken wie bei **A** bilden können. Hiervon zu unterscheiden ist die Cyclisierung einiger 1:1-Addukte mit Hilfe von wäßrigem Alkali zu **17**. Man kann folgenden Ablauf annehmen:



In (2) tritt außer der Eliminierung von Wasser noch Substitution von OC_6H_5 bzw. SAR durch OH auf. — Addukte ohne geeignete Abgangsgruppe bilden auch mit starken Basen kein Triazin. Die Mesomeriestabilisierung des gebildeten cyclischen Anions spielt also eine wichtige Rolle.

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, daß die eingangs gebrachte Beobachtung von Johnson³⁾ ein Glücksfall war: Gerade der von ihm verwendete Basentyp ist für Triazinsynthesen mit Hilfe von Aroylsenfölen besonders geeignet. Sonst bilden *N*-Phenyl-amidino-Verbindungen eine nur bedingt brauchbare Basis zur Herstellung von Triazinen nach diesem Prinzip. Bessere Ergebnisse kann man mit Hilfe von Imidoylsenfölen erhalten¹⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Landesamt für Forschung (Düsseldorf) und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Unterstützung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte analysenreiner Substanzen wurden unter dem Heizmikroskop, Zersetzungspunkte, sofern nicht anders angegeben, 3 Sekunden nach dem Aufstreuen auf der Kofler-Heizbank bestimmt. Wenn spezielle Hinweise fehlen, beziehen sich die Ausbeuteangaben auf die Rohprodukte. Die Werte sind im allgemeinen auf ganze Zahlen abgerundet. Die Vorschriften beschreiben lediglich die Darstellung der jeweils genannten Substanzen. Etwaige weitere Reaktionsprodukte werden nicht erwähnt, wenn für ihre Gewinnung eine andere Vorschrift gegeben wird.

A. Cyclische Verbindungen

Verbindungen 1

2-Methyl-1.4-diphenyl-1.6-dihydro-1.3.5-triazinthion-(6) (**1a**): 1.63 g (0.01 Mol) Benzoylsenfö in 5 ccm absol. Äther werden in 10 Min. unter Rühren und Eiskühlung zu 1.34 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-acetamidin in 30 ccm absol. Äther getropft. Der Ansatz wird sofort gelb und scheidet bald ein kristalldurchsetztes Öl ab. Anschließend wird die Mischung 3 Stdn. im Eisbad gerührt und über Nacht stehengelassen. Das Öl wird unter Zugabe von möglichst wenig Methanol und Methylenchlorid gelöst. Mit je 25 ccm 0.5*n* NaOH wird dreimal ausgeschüttelt und der Alkali-Extrakt wieder mit Benzol ausgezogen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet, dann i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende Öl wird in 10 ccm heißem Äthanol aufgenommen. 0.25–0.30 g (9–11%) kristallisieren fast rein. Gelbe Plättchen, Schmp. 168°, identisch mit anders hergestelltem Präparat¹⁾, besser aus dem entsprechenden Imidoylsenfö zu erhalten¹⁾.

2-Methyl-1-phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-1.6-dihydro-1.3.5-triazinthion-(6) (**1b**): Analog **1a** werden aus 1.34 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-acetamidin und 1.93 g (0.01 Mol) *p*-Methoxy-benzoylsenfö 0.65 g eines Rohprodukts erhalten. Einmalige Umkristallisation ergibt 0.45–0.55 g (15–18%) reine Substanz. Gelbe Nadeln (aus Äthanol), Schmp. 191°.

C₁₇H₁₅N₃OS (309.4) Ber. N 13.58 S 10.36 Gef. N 13.59 S 10.36

2-Äthyl-1-phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-1.6-dihydro-1.3.5-triazinthion-(6) (**1c**): Analog **1a** aus 1.48 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-propionamidin und 1.93 g (0.01 Mol) *p*-Methoxy-benzoylsenfö. 0.45–0.60 g (14–19%) eines fast reinen Rohprodukts werden abfiltriert. Zitronengelbe Stäbchen (aus Äthanol), Schmp. 222°.

C₁₈H₁₇N₃OS (323.4) Ber. N 12.99 S 9.92 Gef. N 13.21 S 9.95

2-Benzyl-1-phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-1.6-dihydro-1.3.5-triazinthion-(6) (**1d**): 1.93 g (0.01 Mol) *p*-Methoxy-benzoylsenfö in 5 ccm absol. Methylenchlorid werden in 10 Min. unter Rühren und Eiskühlung zu 2.10 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-phenylessigsäure-amidin in 60 ccm absol. Methylenchlorid getropft. Anschließend wird 3 Stdn. im Eisbad gerührt. Nach 12–15 Stdn. wird i. Vak. eingedampft und das zurückbleibende Öl mit 15 ccm Äthanol versetzt. Beim Anreiben erfolgt Kristallisation, nach einigen Stdn. werden 0.35 g (9%) abfiltriert. Verfilzte gelbe Nadeln (aus Äthanol), Schmp. 181°.

C₂₃H₁₉N₃OS (385.5) Ber. N 10.90 S 8.32 Gef. N 11.29 S 8.38

Verbindungen 2

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 1.50 g (0.01 Mol) *O*-Methyl-*N*-phenyl-isoharnstoff bzw. 1.64 g (0.01 Mol) *O*-Äthyl-*N*-phenyl-isoharnstoff in 20 ccm absol. Äther werden in 10 bis 15 Min. unter Rühren und Eiskühlung 1.63 g (0.01 Mol) Benzoylsenfö bzw. 1.77 g (0.01 Mol) *p*-Methyl-benzoylsenfö bzw. 1.93 g (0.01 Mol) *p*-Methoxy-benzoylsenfö in 5 ccm absol.

Äther bzw. 1.98 g (0.01 Mol) *p*-Chlor-benzoylsenfö in 5 ccm absol. Benzol bzw. 2.08 g (0.01 Mol) *p*-Nitro-benzoylsenfö in 10 ccm absol. Benzol getropft. Anschließend wird 3 Stdn. im Eisbad gerührt. Die Mischungen färben sich langsam gelb unter Abscheidung gelber Öle, die während des Rührens plötzlich kristallisieren, bei Reaktionen von *p*-Nitro-benzoylsenfö eher als bei solchen von *p*-Methoxy-benzoylsenfö. Nach 15 Stdn. werden die oftmals offensichtlich inhomogenen Kristalle abfiltriert, mit etwas Äther gewaschen und umkristallisiert. Zur Entfernung von evtl. beigemischten Addukten **5** ist auch Digerieren mit 0.5 *n* NaOH geeignet. Die Verbindungen **2** (Tab. 3) sind gut löslich in Chloroform, recht gut in Benzol, mäßig in Aceton, wenig in Äthanol.

Tab. 3. 2-Alkoxy-1-phenyl-4-aryl-1.6-dihydro-1.3.5-triazinthione-(6) **2**

	-1.6-dihydro-1.3.5-triazinthion-(6)	Ausb. %	Charakteristik Schmp. ¹⁷⁾	Summenformel (Mol.-Gew.) ¹⁸⁾	Analyse Ber. Gef.	
2a	2-Methoxy-1.4-diphenyl-	34	Gelbe Stäbchen, 202–206° (244°) (Äthanol oder Benzol)	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ OS (295.4)	C 65.06 H 4.44 N 14.23 S 10.86	65.44 5.05 14.34 10.95
b	2-Methoxy-1-phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-	31	Gelbe Oktaeder, 182–184°, Schmelze wird farblos (Äthanol)	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O ₂ S (325.4)	S 9.85	9.78
c	2-Methoxy-1-phenyl-4-[4-chlor-phenyl]-	31	Gelbe Prismen 198–204° (238°) (Äthanol)	C ₁₆ H ₁₂ ClN ₃ OS (329.8)	S 9.72	9.99
d	2-Methoxy-1-phenyl-4-[4-nitro-phenyl]-	20	Orangegelbe Nadelchen, 226–236° (243°) (Äthanol oder Benzol)	C ₁₆ H ₁₂ N ₄ O ₃ S (340.4)	N 16.46	16.58
e	2-Äthoxy-1.4-diphenyl-	34	Gelbe Blättchen, 178–182° (216°) (Äthanol)	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ OS (309.4; gef. 289)	N 13.58 S 10.34	13.64 10.50
f	2-Äthoxy-1-phenyl-4- <i>p</i> -tolyl-	34	Goldgelbe Nadeln, 176–182° (206°) (Äthanol)	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS (323.4)	N 12.99 S 9.91	13.23 9.91
g	2-Äthoxy-1-phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-	32	Gelbe Blättchen, 160–164° (206°) (Äthanol)	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ O ₂ S (339.4; gef. 356)	N 12.38 S 9.45	12.76 9.37
h	2-Äthoxy-1-phenyl-4-[4-chlor-phenyl]-	35	Goldgelbe Nadeln, 176–183° (205°) (Äthanol)	C ₁₇ H ₁₄ ClN ₃ OS (343.9)	S 9.33	9.51
i	2-Äthoxy-1-phenyl-4-[4-nitro-phenyl]-	22	ziegelrote kleine Nadeln, 192–196° (234°) (Äthanol)	C ₁₇ H ₁₄ N ₄ O ₃ S (354.3)	N 15.81 S 9.05	16.11 9.13

Verbindungen 3

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu der Lösung von 0.01 Mol eines S-Alkyl-N-aryl-isothioharnstoff in der in Tab. 4 unter „ccm Äther“ angegebenen Menge absol. Äther werden unter Rühren und Eiskühlung in 10–15 Min. 1.63 g (0.01 Mol) Benzoylsenfö bzw. 1.77 g (0.01 Mol) *p*-Methyl-benzoylsenfö bzw. 1.93 g (0.01 Mol) *p*-Methoxy-benzoylsenfö in 5 ccm absol. Äther bzw. 1.98 g (0.01 Mol) *p*-Chlor-benzoylsenfö bzw. 2.08 g (0.01 Mol) *p*-Nitro-benzoylsenfö in 10 ccm absol. Benzol und 10 ccm absol. Äther getropft. Die Mischung färbt sich sehr schnell gelb, schon während der Zugabe tritt Trübung unter Abscheidung gelber, allmählich kristallisierender Öle oder unmittelbar von Kristallen ein. (Letzteres fast immer bei Reaktionen von *p*-Nitro-benzoylsenfö.) Anschließend wird 3 Stdn. im Eisbad gerührt und zur Vervollständigung der Kristallisation über Nacht stehengelassen. Nach Abfiltrieren wird mit wenig Äther gewaschen. Die Ausbeuten (Tab. 4) beziehen sich auf Reinsubstanz.

¹⁷⁾ Auf der Kofler-Heizbank gemessen. Alle Schmelzen (außer der von **2b**) erstarren sehr schnell unter deutlicher Farbaufhellung. Die neuen Kristalle schmelzen bei den in () genannten Temperaturen.

¹⁸⁾ Kryoskopisch in Dioxan.

Tab. 4. 2-Alkylmercapto-1,4-diaryl-1,6-dihydro-1,3,5-triazinthione-(6) 3

	-1,6-dihydro-1,3,5-triazinthion-(6)	ccm Äther	Ausb. %	Charakteristik Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber.	Gef.
3a	2-Methylmercapto-1,4-diphenyl- ¹⁹⁾	30	67–71	Orangegelbe Nadeln, 210–211° (Äthanol)	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ S ₂ (311.4; gef. 311) ²⁰⁾	N 13.49 S 20.59	13.79 20.53
b	2-Methylmercapto-1-phenyl-4- <i>p</i> -tolyl-	30	60	Gelbe Nadeln, 248° (Äthanol)	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ S ₂ (325.5)	S	19.70 19.77
c	2-Methylmercapto-1-phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-	30	57–60	Lange gelbe Nadeln, 206° (Äthanol)	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ OS ₂ (341.5)	N S	12.31 12.37 18.78 18.69
d	2-Methylmercapto-1-phenyl-4-[4-chlor-phenyl]-	30	67 ²¹⁾	Gelbe Blättchen, 262° (Äthanol)	C ₁₆ H ₁₂ ClN ₃ S ₂ (345.9)	S	18.54 18.67
e	2-Methylmercapto-1-phenyl-4-[4-nitro-phenyl]-	30	65–75	Orangegelbe Nadeln, 281° (Benzol)	C ₁₆ H ₁₂ N ₄ O ₂ S ₂ (356.4)	N S	15.72 15.78 17.99 17.76
f	2-Methylmercapto-4-phenyl-1-[2,6-dimethyl-phenyl]-	30	66	Orangegelbe Nadeln, 189° (Äthanol)	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ S ₂ (339.5)	S	18.89 18.58
g	2-Methylmercapto-4-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-	30	65	Gelbe Prismen, 306–307° (Benzol)	C ₁₆ H ₁₂ ClN ₃ S ₂ (345.9)	S	18.54 18.69
h	2-Methylmercapto-1-[4-chlor-phenyl]-4-[4-methoxy-phenyl]-	40	65	Zitronengelbe Nadeln, 276° (Benzol)	C ₁₇ H ₁₄ ClN ₃ OS ₂ (375.9)	N S	11.18 11.28 17.06 17.04
i	2-Äthylmercapto-1,4-diphenyl-	30	66–69	Leuchtend gelbe Blättchen, 210° (Äthanol)	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ S ₂ (325.5; gef. 321) ¹⁸⁾	N S	12.91 13.01 19.67 19.88
j	2-Äthylmercapto-1-phenyl-4- <i>p</i> -tolyl-	30	68–71	Orangegelbe Prismen, 212° (Äthanol)	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ S ₂ (339.5)	N S	12.38 12.65 18.89 18.80
k	2-Äthylmercapto-1-phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-	30	69	Gelbe Nadeln, 215° (Äthanol)	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ OS ₂ (355.5)	N S	11.82 12.00 18.04 18.14
l	2-Äthylmercapto-1-phenyl-4-[4-chlor-phenyl]-	30	67–70	Gelbe rechteckige Blättchen, 227–228° (Äthanol)	C ₁₇ H ₁₄ ClN ₃ S ₂ (359.8)	N S	11.68 11.73 17.82 17.78
m	2-Äthylmercapto-1-phenyl-4-[4-nitro-phenyl]-	30	66–69	Orangerote Nadeln, 238° (Äthanol)	C ₁₇ H ₁₄ N ₄ O ₂ S ₂ (370.5)	N S	15.13 15.15 17.31 17.11
n	2-Benzylmercapto-1,4-diphenyl- ³⁾	30	69–72	Orangegelbe Nadeln, 193° (Äthanol)	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ S ₂ (387.5; gef. 378) ¹⁸⁾	N S	10.84 10.74 16.55 16.52
o	2-Benzylmercapto-1-phenyl-4-[4-nitro-phenyl]-	30	67–70	Ziegelrote Blättchen, 185° (Äthanol)	C ₂₂ H ₁₆ N ₄ O ₂ S ₂ (432.5)	N S	12.95 12.52 14.83 14.57
p	2-Benzylmercapto-4-phenyl-1-[1-naphthyl-(1)]-	50	72	Verfilzte orangegelbe Nadeln, 196° (Benzol)	C ₂₆ H ₁₉ N ₃ S ₂ (437.6)	N S	9.60 9.52 14.66 14.40
q	2-Benzylmercapto-4-phenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-	50	60–70	Orangegelbe Blättchen, 188° (Äthanol)	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ OS ₂ (417.6)	N S	10.06 9.83 15.36 15.31
r	2-Benzylmercapto-4-phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-	50	55–70	Gelbe glänzende Nadeln, 215° (Äthanol)	C ₂₂ H ₁₆ ClN ₃ S ₂ (422.0)	N S	9.96 9.98 15.20 15.25

Die meisten Triazine 3 lösen sich sehr gut in heißem Benzol, gut in Aceton, Acetonitril, Dioxan, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff, kaltem Benzol und Chloroform, schlecht in Äther, Methanol und Äthanol, geringfügig in Petroläther, nicht in Wasser und können meist aus

¹⁹⁾ Schon früher von *J. B. Douglass* und *F. B. Dains*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 719 (1934), hergestellt.

²⁰⁾ Massenspektroskopisch.

²¹⁾ 5–10 Min. nach Vereinigung der Komponenten fallen fast farblose Kristalle aus, Schmp. ca. 105°, die sich im Gemisch alsbald in das Triazin umwandeln.

sehr wenig Benzol umkristallisiert werden; für geringe Mengen ist zumeist Äthanol geeigneter, besonders für analytische Zwecke. Man benötigt zwar große Mengen (etwa 1 l für 5 g), erhält aber in einem Arbeitsgang dünn-schichtchromatographisch einheitliche Substanzen.

Verbindungen 7

2-Methylmercapto-4-oxo-1-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-1.3.5-triazin-6-thion-(6) (7a): 1.57 g (0.012 Mol) Äthoxycarbonylsenöl in 5 ccm absol. Äther werden in 10–15 Min. unter Rühren und Eiskühlung zu 1.66 g (0.01 Mol) *S*-Methyl-*N*-phenyl-isothioharnstoff in 30 ccm absol. Äther getropft. Der Ansatz wird sofort gelb, bald fällt ein farbloser Niederschlag. Anschließend wird 3 Stdn. im Eisbad gerührt, über Nacht stehengelassen und filtriert. Ausb. 2.0–2.1 g (80–83%), das Filtrat ist gelb. Farblose Kristalle (aus Acetonitril), sehr schwer bis nicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Schmp. 252–254° (Zers., im Röhrchen gemessen).

$C_{10}H_9N_3OS_2$ (251.3) Ber. N 16.72 S 25.52 Gef. N 17.48 S 25.58

2-Äthylmercapto-4-oxo-1-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-1.3.5-triazin-6-thion-(6) (7b): Wie vorstehend aus 1.80 g (0.01 Mol) *S*-Äthyl-*N*-phenyl-isothioharnstoff. Ausb. 2.10–2.20 g (79 bis 83%). Farblose Kristalle (aus Acetonitril), Schmp. 240° (Zers.).

$C_{11}H_{11}N_3OS_2$ (265.4) Ber. N 15.84 S 24.17 Gef. N 15.88 S 23.93

2-Benzylmercapto-4-oxo-1-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-1.3.5-triazin-6-thion-(6) (7c): Analog **7a** aus 2.42 g (0.01 Mol) *S*-Benzyl-*N*-phenyl-isothioharnstoff. Ausb. 2.50–2.55 g (77–78%). Farblose Kristalle (aus Acetonitril), Schmp. 226° (Zers.).

$C_{16}H_{13}N_3OS_2$ (327.4) Ber. N 12.83 S 19.59 Gef. N 12.92 S 19.70

Verbindungen 9

1-Methyl-2.4-diphenyl-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-6-thion-(6) (9a): 1.71 g (0.01 Mol) *N*-Methylbenzamidin-hydrochlorid in 10 ccm Wasser werden nach dem beschriebenen Zwei-Phasen-Verfahren, Variante B⁶⁾, mit der Lösung von 1.63 g (0.01 Mol) Benzoylsenöl in 10 ccm Benzol und 10 ccm 4*n* NaOH umgesetzt. Die organische Phase färbt sich sofort gelb, nach kurzer Zeit fällt das Triazin aus. Man setzt 40 ccm Chloroform zu (Lösung des Niederschlags), trennt die organische Phase, trocknet sie mit Na_2SO_4 und verdampft i. Vak. das Lösungsmittel. Der kristalline Rückstand wird mit 30 ccm Äthanol kurz erhitzt. Nach Erkalten wird die Substanz isoliert und aus Benzol oder Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1.05 g (38%) gelbe Prismen, Schmp. 240°, identisch mit einem nach Literaturangaben¹²⁾ hergestellten Präparat.

1-Methyl-2-phenyl-4-[4-chlor-phenyl]-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-6-thion-(6) (9b): Wie vorstehend mit 1.98 g (0.01 Mol) *p*-Chlor-benzoylsenöl. Ausb. 1.10 g (35%) gelbe Kristalle, Schmp. 251–252° (Benzol).

$C_{16}H_{12}ClN_3S$ (313.8) Ber. N 13.39 S 10.22 Gef. N 12.99 S 10.13

1-Methyl-2-phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-6-thion-(6) (9c): Analog **9a** mit 1.93 g (0.01 Mol) *p*-Methoxy-benzoylsenöl. Ausb. 1.30 g (42%) gelbe Nadeln, Schmp. 231° (aus Acetonitril).

$C_{17}H_{15}N_3OS$ (309.4) Ber. S 10.36 Gef. S 10.31

2-Methylmercapto-1-methyl-4-phenyl-1.6-dihydro-1.3.5-triazin-6-thion-(6) (9d): 2.32 g (0.01 Mol) *S,N*-Dimethyl-isothioharnstoff-hydrojodid und 1.63 g (0.01 Mol) Benzoylsenöl wurden nach dem Zwei-Phasen-Verfahren⁶⁾, Variante A, miteinander umgesetzt. Die Aufarbeitung

geschah wie bei **9a** durch Zusatz von 20 ccm Chloroform. Ausb. 0.50 g (20%) gelbe Prismen, Schmp. 217° (Benzol).

$C_{11}H_{11}N_3S_2$ (249.4) Ber. N 16.85 S 25.72

Gef. N 16.83 S 25.67 Mol.-Gew. 237 (kryoskop. in Dioxan)

2-Methylmercapto-1-methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-1,6-dihydro-1,3,5-triazinthion-(6) (**9e**): Wie vorstehend aus 1.93 g (0.01 Mol) *p*-Methoxy-benzoylsenfö. Ausb. 0.62 g (22%) gelbe Nadeln, Schmp. 195° (Benzol).

$C_{12}H_{13}N_3OS_2$ (279.4) Ber. C 51.59 H 4.69 S 22.95 Gef. C 51.74 H 5.17 S 23.15

Verbindungen 11

Allgemeine Arbeitsvorschrift

a) *Aus Alkylmercapto-1,3,5-triazinthionen*: Die mit 1.4 ccm konz. Schwefelsäure versetzte Suspension von 0.01 Mol eines Triazins **3** in 500 ccm Äthanol wird 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. In 30–60 Min. entsteht unter Mercaptan-Entwicklung und merklicher Farbaufhellung eine klare Lösung. Nach dem Erkalten wird das Äthanol i. Vak. im 40°-Wasserbad (nicht höher, sonst weitergehende Zersetzung!) abgezogen. Der gelbe, bei $Ar' = C_6H_5$ nach Benzoesäure-äthylester riechende, ölig-kristalline Rückstand wird bis zur deutlich alkalischen Reaktion mit 0.5 *n* NaOH versetzt (70–100 ccm), möglichst rasch von wenig Ungelöstem abfiltriert, das Produkt sogleich mit 2 *n* H_2SO_4 ausgefällt und abgesaugt.

b) *Aus Alkoxy-1,3,5-triazinthionen*: Eine mit 10 ccm 1 *n* H_2SO_4 versetzte Lösung von 2.95 g (0.01 Mol) **2a** in 180 ccm Aceton bzw. von 3.54 g (0.01 Mol) **2i** in 260 ccm Aceton wird 15 Stdn. stehengelassen, dann wie unter a) aufgearbeitet.

Die Verbindungen (Tab. 5) sind in Aceton und Äthanol mäßig, in Chloroform und Essigester schwer löslich.

Tab. 5. 2-Oxo-1,4-diaryl-1,2,3,6-tetrahydro-1,3,5-triazinthione-(6) **11**

	-2-oxo-1,2,3,6-tetrahydro-1,3,5-triazinthion-(6)	Ausgangs-Verb.	Ausb. %	Charakteristik ²²⁾ Zers.-P. ²³⁾	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. Gef.
11a	1,4-Diphenyl-	2a	54	Gelbe Nadeln, 219–221°, Schmelze erstarrt, neuer Schmp. 236°	$C_{15}H_{11}N_3OS$ · H_2O (299.4)	C 59.91 60.81
		3a	56			H 4.37 4.61
		3n	65			N 14.04 13.99
						S 10.71 10.62
b	1-Phenyl-4- <i>p</i> -tolyl-	3j	59	Orangegelbe Kristalle, 262–263°	$C_{16}H_{13}N_3OS$ (295.4)	N 14.23 14.41 S 10.86 10.34
c	1-Phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-	3c	70	Orangegelbe Stäbchen, 262°	$C_{16}H_{13}N_3O_2S$ (311.3)	N 13.50 13.57 S 10.30 10.59
d	1-Phenyl-4-[4-chlor-phenyl]-	3l	79	Orangerote Prismen, 261°	$C_{15}H_{10}ClN_3OS$ (315.7)	N 13.31 13.35 S 10.15 9.72
e	1-Phenyl-4-[4-nitro-phenyl]-	2i	82	Rostrote metall. glänzende Blättchen, 261°, Hydrat: gelbe Nadeln	$C_{15}H_{10}N_4O_3S$ (326.2) $C_{15}H_{12}N_4O_4S$ (344.4)	N 17.17 17.11
		3m	53			S 9.83 9.65
		3o	53			N 16.27 16.10 S 9.31 9.14
f	4-Phenyl-1-[naphthyl-(1)]-	3p	58	Gelbe Kristalle, 281° (Acetonitril)	$C_{19}H_{13}N_3OS$ (331.4)	N 12.68 12.68 S 9.68 9.67
g	4-Phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-	3g	73	Orangegelbe Körner, 261° Hydrat: gelbe Nadeln	$C_{15}H_{10}ClN_3OS$ (315.8) $C_{15}H_{12}ClN_3O_2S$ (333.8)	N 13.31 13.08
		3r	66			S 10.15 10.20 Cl 11.23 11.51 N 12.59 12.38 S 9.61 9.68

²²⁾ Die Substanzen (außer **11f**) wurden aus Äthanol umkristallisiert. Nur bei **11a, e, g** fallen aus mit Wasser versetzten alkoholischen Lösungen Hydrate, die aus Äthanol wieder wasserfrei erhalten werden können. Nur **11a** kristallisiert aus Äthanol nicht wasserfrei.

²³⁾ Außer bei **11a** im Schmelzröhrchen bestimmt. Die Hydrate verschmieren auf der Kofflerbank bei 140–150° unter Farbvertiefung; nach einiger Zeit werden die Substanzen wieder kristallin.

1.4-Diphenyl-1.2.3.6-tetrahydro-1.3.5-triazindion-(2.6) (12)

a) *Durch Oxydation von 11a*: Zu 2.99 g (0.01 Mol) **11a** in 80 ccm 0.5*n* NaOH werden unter Rühren in 10 Min. 40 ccm 30proz. H₂O₂-Lösung getropft. Die Lösung färbt sich sofort gelb, die Färbung geht in etwa 15 Min. weitgehend zurück. Nach 90 Min. wird von einer geringfügigen Trübung filtriert, aus dem gelblichen Filtrat **12** mit 2*n* H₂SO₄ ausgefällt. Ausb. 2.25 g (85%).

b) *Durch saure Hydrolyse von 13b,e*: Eine mit 0.6 ccm konz. Schwefelsäure versetzte Suspension von 2.95 g (0.01 Mol) **13b** bzw. 3.09 g (0.01 Mol) **13e** in 250 ccm Äthanol wird 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Ansätze klären sich bei längerem Erhitzen unter Mercaptan-Entwicklung. Nach dem Erkalten wird i. Vak. auf etwa 100 ccm eingengt; über Nacht kristallisieren 2.2 g (83%) farblose Nadeln; Prismen (aus Aceton), Schmp. 272° (Zers., im Schmelzröhrchen im Kupferblock gemessen).

C₁₅H₁₁N₃O₂ (265.3) Ber. C 67.92 H 4.18 N 15.84 Gef. C 67.90 H 4.64 N 15.59

Verbindungen 13

Allgemeine Arbeitsvorschriften

a) *Aus Oxo-triazinthionen 11 und Methyljodid* (Methode A): Zu 0.01 Mol eines Triazins **11** in 30 ccm 0.5*n* NaOH und 70 ccm Äthanol werden 1.56 g (0.011 Mol) Methyljodid gegeben. In ca. 5 Min. entfärbt sich die Mischung unter Ausfallen eines farblosen Niederschlags. Nach 2 Stdn. wird mit Wasser versetzt und das Kristallinat isoliert.

b) *Durch thermische Umlagerung von Alkoxy-s-triazinthionen 2* (Methode B): 0.01 Mol eines Alkoxy-s-triazinthions **2** wird in 70 ccm Dimethylformamid 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung entfärbt sich dabei fast vollständig. — Nach dem Erkalten wird mit Wasser versetzt, geschüttelt und filtriert. Die Kristalle werden mit Wasser gewaschen, die Filtrate sind gelblich (Tab. 6).

Tab. 6. 2-Alkylmercapto-1.4-diaryl-1.6-dihydro-1.3.5-triazinone-(6) **13**

	-1.6-dihydro-1.3.5-triazinon-(6)	Methode	Ausb. %	Charakteristik Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.) ²⁰⁾	Analyse Ber. Gef.
13b	2-Methylmercapto-1.4-diphenyl-	A	61	Farblose Prismen, 244° (Äthanol)	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ OS (295.4; gef. 295)	C 65.06 65.18
		B	98			H 4.44 4.77
c	2-Methylmercapto-1-phenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-	A	58	Farblose Blättchen, 192° (Äthanol)	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O ₂ S (325.4)	N 12.91 13.26
		B	99			S 9.85 9.92
d	2-Methylmercapto-1-phenyl-4-[4-nitro-phenyl]-	A	63	Gelbe verfilzte Nadeln, 243° (Äthanol)	C ₁₆ H ₁₂ N ₄ O ₃ S	N 16.46 16.83
		B	99			S 9.42 9.22
e	2-Äthylmercapto-1.4-diphenyl-	B	98	Hellgelbe Rhomben, 216° (Äthanol)	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ OS (309.3)	S 10.36 10.75
f	2-Äthylmercapto-1-phenyl-4-[4-nitro-phenyl]-	B	99	Hellgelbe Nadeln, 234° (Äthanol)	C ₁₇ H ₁₄ N ₄ O ₃ S (354.4)	N 15.81 16.21
						S 9.05 8.97

Verbindungen 13a, b und 14a—c durch Umsetzungen mit Thiobenzoylisocyanat

1.2.6-Triphenyl-1.4-dihydro-1.3.5-triazinon-(4) (14a): Zu 1.96 g (0.01 Mol) *N*-Phenylbenzamidin in 30 ccm absol. Chloroform wird in 5 Min. unter Rühren und Eiskühlung eine nach *Goerdeler* und *Schenk*¹⁴⁾ aus 2.10 g (0.011 Mol) 2-Phenyl-thiazolidindion-(4.5) hergestellte Lösung von Thiobenzoylisocyanat in 10 ccm absol. Toluol getropft. Der Ansatz färbt sich rotbraun, bald fällt etwas Niederschlag. Nach 60 Min. Rühren unter Eiskühlung werden 75 ccm Äther zugesetzt (dabei erfolgt eine weitere Fällung). Ausb. 0.9—1.0 g. Umkristalli-

sation aus Acetonitril ergibt 0.7 g (21%) einheitliche farblose Nadeln, die mit dem früher¹⁴ hergestellten Präparat identisch sind. Die restliche Reaktionslösung wird i. Vak. eingedampft und das zurückbleibende Öl in 10 ccm heißem Äthanol gelöst; 0.4 g kristallisieren, aus denen durch mehrmaliges fraktioniertes Umkristallisieren aus Äthanol 0.15–0.20 g (4.5–6%) reines 1.2.4-Triphenyl-1.6-dihydro-1.3.5-triazinon-(6) (**13a**) gewonnen werden. Farblose Körner (aus Äthanol), Schmp. 214°.

$C_{21}H_{15}N_3O$ (325.4) Ber. C 77.52 H 4.65 N 12.92 Gef. C 78.17 H 4.68 N 12.75

2-Methylmercapto-1.6-diphenyl-1.4-dihydro-1.3.5-triazinon-(4) (**14b**): Analog **14a** aus 1.66 g (0.01 Mol) *S*-Methyl-*N*-phenyl-isothioharnstoff in 30 ccm absol. Äther. Der braun-gelbe Niederschlag wird nach 60 Min. (0°) isoliert und zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.85 g, aus Benzol 0.45 g (15%) reines **14b**. Farblose Nadeln, Schmp. 271°. Fraktionierte Kristallisation der eingedampften Mutterlaugen aus Äthanol ergibt 0.29 g (10%) reines **13b**.

$C_{16}H_{13}N_3OS$ (295.4) Ber. N 14.23 S 10.86 Gef. N 14.33 S 10.80

2-Methoxy-1.6-diphenyl-1.4-dihydro-1.3.5-triazinon-(4) (**14c**): Analog **14a** aus 1.50 g (0.01 Mol) *O*-Methyl-*N*-phenyl-isoharnstoff in 30 ccm absol. Äther. 0.2–0.3 g stark verunreinigte Kristalle werden abfiltriert, die Mutterlauge wird i. Vak. eingedampft, der ölige Rückstand in 5 ccm heißem Äthanol gelöst. 0.6–0.8 g kristallisieren, aus denen durch Umkristallisation aus Äthanol 0.4–0.5 g (14–18%) rein dargestellt werden. Farblose große Kristalle, Schmp. ca. 255°; die Schmelze erstarrt sehr schnell.

$C_{16}H_{13}N_3O_2$ (279.3) Ber. C 68.81 H 4.69 N 15.05 Gef. C 68.46 H 4.95 N 15.44

Verbindungen 17

6-Oxo-1.2-diphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-1.3.5-triazinon-(4) (**17a**): Eine Suspension von 2.1 g **8a** (Rohprodukt) in 60 ccm Benzol und 40 ccm Äther wird dreimal mit je 35 ccm 0.5*n* NaOH ausgeschüttelt. Die Alkali-Extrakte werden jeweils so schnell wie möglich mit verd. Schwefelsäure angesäuert, schließlich vereinigt und filtriert. Ausb. 1.4–1.5 g, die zur Reinigung von beigemengtem **18a** in Aceton gelöst und mit Petroläther wieder ausgefällt werden. Gelbe Kristalle, Schmp. 258–260° (starke Zers.), mäßig bis gut in organischen Medien löslich.

$C_{15}H_{11}N_3OS$ (281.4) Ber. N 14.94 S 11.40 Gef. N 15.37 S 11.71

Das Filtrat des Reaktionsansatzes gibt mit $FeCl_3$ starke Rhodanidreaktion, die organische Phase enthält *N*-Phenyl-benzamidin.

6-Oxo-1-phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-1.3.5-triazinon-(4) (**17b**): Eine Suspension von 1.80 g **8b** (Rohprodukt) in Benzol wird dreimal mit je 35 ccm 0.5*n* NaOH ausgeschüttelt. Die Extrakte werden jeweils sofort angesäuert, dann vereinigt filtriert. Ausb. 1.4 g (100%).

Analoge Alkalibehandlung von **5e** und **6h** ergibt ebenfalls **17b** in guten Ausbeuten. Gelbe, verfilzte Nadeln (aus Acetonitril), Schmp. 266–270° (starke Zers.).

$C_{16}H_{13}N_3O_2S$ (311.4) Ber. N 13.50 S 10.30 Gef. N 13.85 S 10.42

2-Methylmercapto-6-oxo-1-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-1.3.5-triazinon-(4) (**17c**): 1.57 g (0.012 Mol) Äthoxycarbonylsenöl in 5 ccm absol. Toluol werden in 10 Min. zu einer auf 66–67° erwärmten Lösung von 1.66 g (0.01 Mol) *S*-Methyl-*N*-phenyl-isothioharnstoff in 30 ccm absol. Toluol getropft. Die Mischung wird sofort gelb, sehr schnell fällt etwas farbloser Niederschlag. Der Ansatz wird anschließend 5 Min. bei 66–67° gerührt, dann 30 Min. unter Eiskühlung. Nach 12–15 Stdn. werden 0.5–0.55 g (20–22%) **7a** abfiltriert. Das gelbe

Filtrat wird dreimal mit je 25 ccm 0.5*n* NaOH ausgeschüttelt; Ansäuern dieser hellgelben Extrakte mit 2*n* H₂SO₄ fällt 1.5–1.55 g (60–62%) **17c** als schnell koagulierenden hellgelben Niederschlag aus. Gelbe verfilzte Nadeln oder gelbe Blättchen (aus Äthanol), mäßig löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Schmp. 263–265° (Zers.).

C₁₀H₉N₃OS₂ (251.3) Ber. S 25.52 Gef. S 25.59

2-Äthylmercapto-6-oxo-1-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-1.3.5-triazinthion-(4) (**17d**): Wie vorstehend aus 1.80 g (0.01 Mol) *S*-Äthyl-*N*-phenyl-isothioharnstoff. Ausb. 1.5 g (57%), ferner 0.62–0.68 g (23–26%) **7b**. Verfilzte blaßgelbe Nadeln (aus Äthanol), Schmp. 253–255° (Zers.).

C₁₁H₁₁N₃OS₂ (265.4) Ber. S 24.17 Gef. S 24.10

2-Benzylmercapto-6-oxo-1-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-1.3.5-triazinthion-(4) (**17e**): Analog **17c** aus 2.42 g (0.01 Mol) *S*-Benzyl-*N*-phenyl-isothioharnstoff. Nachdem 0.85–0.95g (26–29%) **7c** abfiltriert sind, werden schließlich 1.9–2.0 g (58–61%) als unter Umständen erst bei längerem Schütteln kristallisierendes Öl erhalten. Gelbe, verfilzte Nadeln (aus Äthanol), Schmp. 170° (Zers.).

C₁₆H₁₃N₃OS₂ (327.4) Ber. N 12.83 S 19.59 Gef. N 12.94 S 19.25

B. Offenkettige Verbindungen

Verbindungen 4

N-Phenyl-*N'*-benzoylthiocarbamoyl-trimethylacetamidin (**4a**): 1.63 g (0.01 Mol) Benzoylsenfö in 5 ccm absol. Toluol werden in 10 Min. unter Rühren zu einer ca. 64° warmen Lösung von 1.76 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-trimethylacetamidin in 30 ccm absol. Toluol getropft. Die Lösung wird sofort gelb. Anschließend wird 5 Min. bei 63–65°, dann 30 Min. unter Eiskühlung gerührt. Der Ansatz wird über Nacht stehengelassen, zur Auflösung des geringfügigen Niederschlages mit etwas Methanol versetzt und 3–4 mal (bis zur Farblosigkeit des letzten Extrakts) mit je 25 ccm 0.5*n* NaOH ausgeschüttelt. (Die organische Phase bleibt hellgelb.) Ätherzugabe beschleunigt die Phasentrennung. Möglichst schnell werden die vereinigten, intensiv gelben Alkali-Extrakte mit etwas Benzol ausgeschüttelt, dann mit 2*n* H₂SO₄ auf pH 5–6 angesäuert. Das ausgefallene, langsam kristallisierende Öl wird aus der Gesamtmischung mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, die Lösung mit Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft (Wasserbadtemp. 30°). Der gelbe Rückstand (2.2–2.3 g) kristallisiert. Nach Zusatz von 10 ccm Äthanol 1.4–1.5 g (41–44%) fast reine Substanz (nach 7 Stdn. abfiltriert). Für die Analyse wurde in kaltem Methylenchlorid gelöst und mit Petroläther (40–60°) gefällt. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 138–142° (starke Zers.).

C₁₉H₂₁N₃OS (339.5) Ber. N 12.38 S 9.45 Gef. N 12.52 S 9.60

N-Phenyl-*N'*-[4-methoxy-benzoylthiocarbamoyl]-trimethylacetamidin (**4b**): Analog **4a** aus 1.76 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-trimethylacetamidin und 1.93 g (0.01 Mol) *p*-Methoxy-benzoylsenfö. Das Rohprodukt (2.3–2.4 g) ergibt 1.6–1.7 g (43–46%) fast reine Substanz. Fast farblose Kristalle (umgefällt aus Methylenchlorid/Petroläther 40–60°), Schmp. 150–153° (starke Zers.).

C₂₀H₂₃N₃O₂S (369.5) Ber. N 11.37 S 8.68 Gef. N 11.50 S 8.77

N-Benzoyl-*N'*-[*N*-phenyl-benzimidoyl]-thioharnstoff (**4c**)

a) Aus *N*-Phenyl-benzamidin und Benzoylsenfö: Analog **4a** aus 1.96 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-benzamidin und 1.63 g (0.01 Mol) Benzoylsenfö. Zunächst scheidet die sofort gelb werdende Lösung einen farblosen Niederschlag, später auch gelbe Kristalle aus. Ohne Filtration

werden Methylenchlorid und etwas Methanol zugesetzt, dann verfährt man, wie für **4a** beschrieben. Ausb. 1.4–1.65 g eines gelben Öls, aus dem nach Zusatz von 15 ccm Äthanol 0.85–1.10 g (24–31%) kristallisieren.

b) Aus *Na-Benzamid* und *N-Phenyl-benzimidoylsenföl*: 2.38 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-benzimidoylsenföl in 5 ccm trockenem Dimethylformamid werden in 10 Min. unter Rühren und Eiskühlung zu einer Suspension von 1.43 g (0.01 Mol) fein gepulvertem *Na-Benzamid* in 20 ccm trockenem Dimethylformamid getropft. Dabei wird der Ansatz fast klar. Nach 60 Min. Rühren unter Eiskühlung wird die orangegelbe Lösung in Wasser gegossen. Das ausgefallene Öl kristallisiert beim Ansäuern mit 2 *n* H₂SO₄. Das Rohprodukt (2.8–2.95 g) wird in Methylenchlorid gelöst (40–50 ccm), die Lösung i. Vak. eingedampft, das zurückbleibende Öl mit 20 ccm Äthanol angerieben; nach 15 Stdn. werden 1.0–1.2 g (28–33%) fast reines **4c** abfiltriert.

c) Die gleiche Verbindung kann auch durch alkalische Hydrolyse des 1.2.6-Triphenyl-1.4-dihydro-1.3.5-triazinthions-(4)¹⁾ erhalten werden. — Gelbe Kristalle (aus Methylenchlorid/Petroläther), Schmp. 136–140° (Zers., Geruch nach Benzoylsenföl), leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther, Äthanol und Tetrachlormethan.

C₂₁H₁₇N₃OS (359.5) Ber. C 70.17 H 4.77 N 11.69 S 8.92

Gef. C 70.60 H 5.14 N 11.54 S 8.98

Mol.-Gew. 327 (dampfdruckosmometrisch in Dioxan)

N-[4-Methyl-benzoyl]-*N'*-[*N*-phenyl-benzimidoyl]-thioharnstoff (**4d**): Analog **4c** werden aus 1.96 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-benzamidin und 1.77 g (0.01 Mol) *p*-Methyl-benzoylsenföl 1.75–1.95 g eines gelben Öls erhalten, aus dem 1.35 g (36%) kristallin gewonnen werden. Gelbe Kristalle (aus Methylenchlorid/Petroläther), Schmp. 141–143° (starke Zers.).

C₂₂H₁₉N₃OS (373.5) Ber. N 11.25 S 8.59 Gef. N 11.29 S 8.65

N-[2.4.6-Trimethyl-benzoyl]-*N'*-[*N*-phenyl-benzimidoyl]-thioharnstoff (**4e**): Der analog **4c** aus 1.96 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-benzamidin und 2.05 g (0.01 Mol) 2.4.6-Trimethyl-benzoylsenföl hergestellte Ansatz wird filtriert. Ausb. 3.25–3.35 g (81–84%) fast einheitliche Kristalle. (Die Mutterlauge enthält weitere 0.1 g alkalilöslicher Substanz.) Gelbe Kristalle (aus Methylenchlorid/Petroläther), recht schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, auch in Methylenchlorid und Chloroform. Schmp. 196–200° (Zers.).

C₂₄H₂₃N₃OS (401.5) Ber. S 7.99 Gef. S 8.04

N-[4-Methoxy-benzoyl]-*N'*-[*N*-phenyl-benzimidoyl]-thioharnstoff (**4f**): Der analog **4c** aus 1.96 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-benzamidin und 1.93 g (0.01 Mol) *p*-Methoxy-benzoylsenföl hergestellte Ansatz wird filtriert. (Das Filtrat enthält noch 0.05 g alkalilösliche Substanz.) Ausb. 3.05–3.20 g, die in 45 ccm Dimethylformamid gelöst werden. Zugabe von 7 ccm 2 *n* H₂SO₄ und von Wasser fällen 2.7–2.85 g (69–73%) reine Substanz. (Das Filtrat zeigt mit FeCl₃ eine intensive Farbreaktion.) Hellgelbe Kristalle (aus Methylenchlorid/Petroläther), mäßig löslich in organischen Lösungsmitteln, Schmp. 159–163° (starke Zers.).

C₂₂H₁₉N₃O₂S (389.5) Ber. N 10.79 S 8.23 Gef. N 11.35 S 8.40

N-[4-Chlor-benzoyl]-*N'*-[*N*-phenyl-benzimidoyl]-thioharnstoff (**4g**): Analog **4c** werden aus 1.96 g (0.01 Mol) *N*-Phenyl-benzamidin und 1.98 g (0.01 Mol) *p*-Chlor-benzoylsenföl in 10 ccm absol. Toluol 1.0–1.1 g eines gelben, langsam kristallisierenden Öls erhalten, aus dem 0.4–0.5 g (10–13%) fast rein gewonnen werden. Gelbe Kristalle (aus Methylenchlorid/Petroläther), Schmp. 122–126° (Zers.).

C₂₁H₁₆ClN₃OS (393.9) Ber. N 10.67 S 8.14 Gef. N 10.13 S 8.07

N-Benzoyl-N'-[N-(4-chlor-phenyl)-benzimidoyl]-thioharnstoff (4h): Analog **4c** (Methode b) aus 1.43 g (0.01 Mol) Natriumbenzamid und 2.73 g *N*-[*p*-Chlor-phenyl]-benzimidoylsenföl. Aus dem Rohprodukt (3.1 g) werden 1.2 g (31 %) fast rein erhalten. Gelbe Kristalle (aus Methylenchlorid/Petroläther), Schmp. 104–107° (Zers., Geruch nach Benzoylsenföl).

$C_{21}H_{16}ClN_3OS$ (393.9) Ber. N 10.67 S 8.14 Gef. N 10.50 S 8.14

N-Benzoyl-N'-[4-chlor-N-phenyl-benzimidoyl]-thioharnstoff (4i): Analog **4c** aus 2.31 g (0.01 Mol) *p*-Chlor-*N*-phenyl-benzamidin und 1.63 g (0.01 Mol) Benzoylsenföl. Das Rohprodukt (1.8–2.0 g) ergibt 1.0 g (25 %) fast reine Substanz. Gelbe Kristalle (aus Methylenchlorid/Petroläther), Schmp. 136–139° (starke Zers.).

$C_{21}H_{16}ClN_3OS$ (393.9) Ber. S 8.14 Gef. S 8.35

Verbindungen 5

O-Methyl-N-phenyl-N'-benzoylthiocarbamoyl-isoharnstoff (5a): Analog **4a** werden aus 1.50 g (0.01 Mol) *O*-Methyl-*N*-phenyl-isoharnstoff in 25 ccm absol. Toluol und 1.63 g (0.01 Mol) Benzoylsenföl 1.85 g gelbes Öl erhalten, aus dem sich nach Zusatz von 10 ccm Äthanol langsam Kristalle abscheiden. Ausb. 0.70 g (22 %). Fast farblose verfilzte Nadeln (aus Petroläther), Schmp. 95° (Zers.).

$C_{16}H_{15}N_3O_2S$ (313.4) Ber. N 13.41 S 10.23 Gef. N 13.79 S 10.39

O-Methyl-N-phenyl-N'-[4-methoxy-benzoylthiocarbamoyl]-isoharnstoff (5b): Analog **4c** aus 1.50 g (0.01 Mol) *O*-Methyl-*N*-phenyl-isoharnstoff in 25 ccm absol. Toluol und 1.93 g (0.01 Mol) *p*-Methoxy-benzoylsenföl. Das ölig-kristalline Rohprodukt (2.7 g) wird mit 25 ccm Äthanol versetzt. Ausb. 2.3–2.4 g (67–70 %). Hellgelbe Kristalle (aus Methylenchlorid/Petroläther), Schmp. 114–116° (Zers.).

$C_{17}H_{17}N_3O_3S$ (343.4) Ber. N 12.24 S 9.34 Gef. N 12.58 S 9.22

O-Methyl-N-phenyl-N'-[4-chlor-benzoylthiocarbamoyl]-isoharnstoff (5c): Analog **4c** aus 1.50 g (0.01 Mol) *O*-Methyl-*N*-phenyl-isoharnstoff in 25 ccm absol. Toluol und 1.98 g (0.01 Mol) *p*-Chlor-benzoylsenföl in 10 ccm absol. Toluol. Das Rohprodukt (1.80 g) wird in 25 ccm Äthanol suspendiert. Ausb. 1.4–1.6 g (40–46 %). Gelbe Kristalle (aus Methylenchlorid/Petroläther), Schmp. 163–165° (Zers.).

$C_{16}H_{14}ClN_3O_2S$ (347.8) Ber. S 9.22 Gef. S 9.54

O-Äthyl-N-phenyl-N'-benzoylthiocarbamoyl-isoharnstoff (5d): Analog **4a** werden aus 3.28 g (0.02 Mol) *O*-Äthyl-*N*-phenyl-isoharnstoff und 3.26 g (0.02 Mol) Benzoylsenföl 3.80 g eines schnell kristallisierenden Öls erhalten. Nach Zusatz von 10 ccm Äthanol werden 3.15 g (48 %) reine Kristalle abfiltriert. Hellgelbe Nadeln (aus Petroläther 60–95°), Schmp. 102° (Zers.).

$C_{17}H_{17}N_3O_2S$ (327.4) Ber. N 12.84 S 9.79

Gef. N 13.08 S 10.00 Mol.-Gew. 327 (massenspektroskop.)

O-N-Diphenyl-N'-[4-methoxy-benzoylthiocarbamoyl]-isoharnstoff (5e): 1.93 g (0.01 Mol) *p*-Methoxy-benzoylsenföl in 10 ccm absol. Äther werden in 20 Min. zu 2.12 g (0.01 Mol) *O,N*-Diphenyl-isoharnstoff in 150 ccm absol. Äther getropft. Der Ansatz färbt sich schnell hellgelb. Anschließend wird 90 Min. gerührt. Dabei fallen Kristalle aus, die nach 12–15 Stdn. filtriert, dann, in 50 ccm Methylenchlorid suspendiert, mit Wasser ausgeschüttelt werden, bis keine Rhodanid-Ionen mehr nachweisbar sind. Die organische Schicht liefert, mit Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft (Wasserbad 30°), 2.95 g (73 %) eines schnell kristallisierenden Öls, daraus nach Zugabe von 25 ccm Äthanol 2.7 g (67 %) fast einheitliche Kristalle. Gelbe flache Nadeln (aus Methylenchlorid/Petroläther), Schmp. 147–151° (Zers.).

$C_{22}H_{19}N_3O_3S$ (405.5) Ber. N 10.36 S 7.91 Gef. N 10.57 S 7.98

O,N-Diphenyl-N'-[4-chlor-benzoylthiocarbamoyl]-isoharnstoff (5f): Analog **5e** werden aus 1.98 g (0.01 Mol) *p*-Chlor-benzoylsenfö in 10 ccm absol. Benzol 1.7 g Rohprodukt erhalten (das Filtrat enthält noch 0.8 g alkalilösliche Substanz), das wie **5e** gereinigt wird. (Vor dem Ausschütteln mit Wasser werden 0.35 g *O,N*-Diphenyl-isoharnstoff·HSCN abfiltriert.) Ausb. 1.05 g (26%) eines bald kristallisierenden Öls, aus dem nach Zusatz von 15 ccm Äthanol 0.70 g (17%) rein erhalten werden. Hellgelbe verfilzte Nadeln (umgefällt aus Methylenchlorid/Petroläther 40–60°), Schmp. 139–143° (Zers.).

$C_{21}H_{16}ClN_3O_2S$ (409.9) Ber. N 10.25 S 7.82 Gef. N 10.36 S 8.00

Verbindungen 6

S-Methyl-N-phenyl-N'-benzoylthiocarbamoyl-isothioharnstoff (6a): Analog **4a** aus 1.66 g (0.01 Mol) *S*-Methyl-*N*-phenyl-isothioharnstoff und 1.63 g (0.01 Mol) Benzoylsenfö. Zur Aufarbeitung wird das aus dem Alkaliextrakt mit Säure ausgefällte Öl aus der Gesamtmischung mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach Trocknen (Na_2SO_4) und Verdampfen des Lösungsmittels verbleiben 1.78–1.88 g eines gelben Öls, das in 15 ccm kaltem Äthanol gelöst wird. Allmählich scheiden sich Kristalle ab, die nach 12–15 Stdn. abfiltriert werden. Ausb. 1.1–1.2 g (34–37%). Für die Analyse wird die Substanz in Chloroform gelöst. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein Öl zurück, aus dem nach Zusatz von Äthanol einheitliche gelbe Kristalle gewonnen werden. Schmp. 109–114° (starke Zers., Geruch nach Benzoylsenfö), gut löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, mäßig in Äthanol und Tetrachlormethan, schlecht in Petroläther.

$C_{16}H_{15}N_3OS_2$ (329.5) Ber. N 12.76 S 19.47

Gef. N 13.48 S 19.09

Mol.-Gew. 337 (dampfdruckosmometrisch in Dioxan)

S-Methyl-N-phenyl-N'-[p-methyl-benzoylthiocarbamoyl]-isothioharnstoff (6b): Analog **6a** aus 1.66 g (0.01 Mol) *S*-Methyl-*N*-phenyl-isothioharnstoff und 1.77 g (0.01 Mol) *p*-Methyl-benzoylsenfö. Ausb. 2.15–2.30 g (63–67%) eines gelben Öls, welches nach Zusatz von 15 ccm Äthanol (evtl. nach Anreiben) 1.2–1.35 g (35–39%) Kristalle gibt, die wie **6a** weiter gereinigt werden. Gelb, Schmp. 109–111° (starke Zers.).

$C_{17}H_{17}N_3OS_2$ (343.5) Ber. S 18.67

Gef. S 18.58 Mol.-Gew. 329 (dampfdruckosmometrisch in Dioxan)

S-Methyl-N-phenyl-N'-[4-methoxy-benzoylthiocarbamoyl]-isothioharnstoff (6c): Analog **6a** aus 1.66 g (0.01 Mol) *S*-Methyl-*N*-phenyl-isothioharnstoff und 1.93 g (0.01 Mol) *p*-Methoxy-benzoylsenfö. Zur Aufarbeitung werden die ausgefallenen hellgelben Kristalle in Methylenchlorid gelöst. Das Rohprodukt (2.5–2.7 g) wird in 15 ccm Äthanol suspendiert. Ausb. 2.3 g (64%) fast einheitliche Kristalle, die abfiltriert und aus Methylenchlorid/Petroläther gereinigt werden. Hellgelb, Schmp. 138–140° (Zers.).

$C_{17}H_{17}N_3O_2S_2$ (359.5) Ber. S 17.84 Gef. S 17.90

S-Methyl-N-phenyl-N'-[4-chlor-benzoylthiocarbamoyl]-isothioharnstoff (6d): Analog **6a** aus 1.66 g (0.01 Mol) *S*-Methyl-*N*-phenyl-isothioharnstoff und 1.98 g (0.01 Mol) *p*-Chlor-benzoylsenfö in 10 ccm absol. Toluol. Zur Aufarbeitung werden die ausgefallenen Kristalle in Methylenchlorid gelöst. 1.6–1.7 g Rohprodukt werden in 25 ccm Äthanol suspendiert. Ausb. 1.1–1.3 g (30–36%) nahezu einheitliche Kristalle. Verfilzte, gelbe Nadeln (aus Methylenchlorid/Petroläther), Schmp. 129–132° (starke Zers.).

$C_{16}H_{14}ClN_3OS_2$ (363.9) Ber. N 11.55 S 17.62

Gef. N 11.86 S 17.58

Mol.-Gew. 356 (dampfdruckosmometrisch in Dioxan)

S-Äthyl-N-phenyl-N'-(p-methyl-benzoylthiocarbamoyl)-isothioharnstoff (6e): Analog **6a** aus 1.80 g (0.01 Mol) *S-Äthyl-N-phenyl-isothioharnstoff* und 1.77 g (0.01 Mol) *p*-Methyl-benzoylsenfö. Ausb. 1.95–2.10 g (55–59%) eines gelben Öls, aus dem nach Zusatz von 10 ccm Äthanol nach längerem Anreiben 1.1–1.2 g (31–34%) kristallisieren, die wie **6a** weiter gereinigt werden. Orange gelb, Schmp. 94–97° (starke Zers.).

$C_{18}H_{19}N_3OS_2$ (357.5) Ber. N 11.75 S 17.98

Gef. N 11.85 S 18.32

Mol.-Gew. 338 (dampfdruckosmometrisch in Dioxan)

S-Äthyl-N-phenyl-N'-(4-methoxy-benzoylthiocarbamoyl)-isothioharnstoff (6f): Analog **6a** aus 1.80 g (0.01 Mol) *S-Äthyl-N-phenyl-isothioharnstoff* und 1.93 g (0.01 Mol) *p*-Methoxy-benzoylsenfö (der Ansatz bleibt klar). Aus dem erhaltenen Öl (3.0 g) kristallisieren nach Zusatz von 20 ccm Äthanol 2.1 g (56%), wie **6a** weiter gereinigt. Hellgelb, Schmp. 105–107° (starke Zers.).

$C_{18}H_{19}N_3O_2S_2$ (373.5) Ber. N 11.25 S 17.17

Gef. N 11.91 S 17.39

Mol.-Gew. 352 (dampfdruckosmometrisch in Dioxan)

S-Äthyl-N-phenyl-N'-(4-chlor-benzoylthiocarbamoyl)-isothioharnstoff (6g): Analog **6a** aus 1.80 g (0.01 Mol) *S-Äthyl-N-phenyl-isothioharnstoff* und 1.98 g (0.01 Mol) *p*-Chlor-benzoylsenfö in 5 ccm absol. Toluol. Aus 1.35–1.50 g Öl kristallisieren nach Zusatz von 10 ccm Äthanol 1.1 g (29%), zur weiteren Reinigung wie **6a** behandelt. Gelb, Schmp. 104–109° (starke Zers.).

$C_{17}H_{16}ClN_3OS_2$ (377.9) Ber. N 11.12 S 16.97

Gef. N 11.07 S 16.58

Mol.-Gew. 375 (dampfdruckosmometrisch in Dioxan)

N-Phenyl-S-p-tolyl-N'-(4-methoxy-benzoylthiocarbamoyl)-isothioharnstoff (6h): 2.42 g (0.01 Mol) *N-Phenyl-S-p-tolyl-isothioharnstoff* in 80 ccm absol. Toluol und 1.93 g (0.01 Mol) *p*-Methoxy-benzoylsenfö werden, wie für **4a** beschrieben, miteinander umgesetzt. Die ausgefallenen Kristalle (2.9 g, die Mutterlauge enthält noch 0.7 g alkalilösliche Substanz) werden in 30 ccm Dimethylformamid gelöst. Durch Ansäuern mit 2*n* H₂SO₄ und Zugabe von Wasser werden 2.2 g (50%) einheitliche Kristalle erhalten. Zitronengelbe Blättchen (aus Methylenchlorid/Petroläther), Schmp. 138–141° (Zers.).

$C_{23}H_{21}N_3O_2S_2$ (435.6) Ber. N 9.65 S 14.72 Gef. N 10.06 S 14.76

Verbindungen 8

N-Äthoxycarbonyl-N'-(N-phenyl-benzimidoyl)-thioharnstoff (8a): 1.57 g (0.012 Mol) Äthoxycarbonylsenfö in 5 ccm absol. Äther werden in 10 Min. zu 1.96 g (0.01 Mol) *N-Phenylbenzamidin* in 70 ccm siedendem absol. Äther getropft. Der Ansatz wird sofort gelb, bald fallen farblose Kristalle. Anschließend wird 5 Min. gerührt, dann noch 30 Min. ohne Erwärmen. Dabei scheiden sich gelbe Kristalle ab, die nach 12–15 Stdn. isoliert (1.8 g), dann in 25 ccm Methylenchlorid gelöst bzw. suspendiert werden. Man filtriert ca. 0.1 g *N-Phenylbenzamidin*·HSCN ab und schüttelt das Filtrat mit Wasser aus, bis keine SCN-Ionen mehr nachweisbar sind. Nach Trocknen und Eindampfen verbleiben 1.5 g, die in 15 ccm Äthanol suspendiert werden. Das Ungelöste (1.1 g, 34%) wird aus Methylenchlorid/Petroläther umgelöst. Gelbe Kristalle, Schmp. 146–149° (Zers., Geruch nach Senfö), gut löslich in den meisten Solventien.

$C_{17}H_{17}N_3O_2S$ (327.4) Ber. S 9.79 Gef. S 9.96

N-Äthoxycarbonyl-*N'*-[4-methoxy-*N*-phenyl-benzimidoyl]-thioharnstoff (**8b**): Analog **8a** aus 2.26 g (0.01 Mol) 4-Methoxy-*N*-phenyl-benzamidin in 200 ccm absol. Äther. Erhalten werden 1.6 g Rohprodukt, aus dem nach Äthanolzusatz 1.2 g (33%) rein anfallen. Gelbe Kristalle (aus Methylenchlorid/Petroläther), Schmp. 163–166° (Zers.).

$C_{18}H_{19}N_3O_3S$ (357.4) Ber. N 11.76 S 8.97 Gef. N 12.12 S 9.02

S-Methyl-*N*-phenyl-*N'*-äthoxycarbonylthiocarbamoyl-isothioharnstoff (**8c**): 1.57 g (0.012 Mol) Äthoxycarbonylsenföhl in 5 ccm absol. Toluol werden in 10 Min. zu einer auf 66° erwärmten Lösung von 1.66 g (0.01 Mol) *S*-Methyl-*N*-phenyl-isothioharnstoff in 30 ccm absol. Toluol getropft. Das gelbe Gemisch wird 5 Min. bei 66–67°, dann 30 Min. bei 0° gerührt. Man filtriert, dampft das Filtrat i. Vak. ein (Badtemp. 30°) und versetzt das zurückbleibende Öl mit 10 ccm Äthanol. Beim Anreiben erfolgt langsame Kristallisation. Nach 15 Stdn. werden 1.1 g (37%) abfiltriert. Reinigung analog der von **6a**. Gelbe Nadeln, Schmp. 103–106° (Zers., Geruch nach Äthoxycarbonylsenföhl).

$C_{12}H_{15}N_3O_2S_2$ (297.4) Ber. S 21.56 Gef. S 21.59

Verbindungen 15, 16, 18, 19

N-Phenyl-*N'*-benzimidoyl-thioharnstoff (**15a**): Eine Lösung von 2.99 g (0.01 Mol) **11a** in 90 ccm 1 *n* NaOH wird 5 Tage stehengelassen. Dann wird der Ansatz, aus dem sich nach etwa 12 Stdn. die ersten Kristalle abscheiden, filtriert. Ausb. 2.25 g (88%) gelbe Nadeln (aus Benzol/Petroläther 60–95°), identisch mit einem nach Pinner²⁴⁾ hergestellten Präparat. Schmp. 127° (Zers.) (Lit.²⁴⁾: 125°).

$C_{14}H_{13}N_3S$ (255.3) Ber. S 12.56 Gef. S 12.72

N-[*p*-Chlor-phenyl]-*N'*-benzimidoyl-thioharnstoff (**15b**)

a) *Durch alkalische Hydrolyse von 11g*: Eine Lösung von 0.33 g (1 mMol) **11g** in 9 ccm 1 *n* NaOH und 9 ccm Äthanol wird mit 85 ccm 1 *n* NaOH versetzt und 5 Tage stehengelassen. Dann wird filtriert, Ausb. 0.24 g (83%).

b) *Aus p-Chlor-phenylsenföhl und Benzamidin*: Eine Lösung von 1.57 g (0.01 Mol) Benzamidin·HCl und 0.80 g (0.02 Mol) Natriumhydroxid in 15 ccm Wasser wird mit 1.70 g (0.01 Mol) *p*-Chlor-phenylsenföhl in 30 ccm Dioxan versetzt. Der Ansatz wird sofort gelb. Nach 30 Min. wird mit Wasser verdünnt und filtriert. Ausb. 2.75 g (95%) blaßgelbe Nadeln (aus Äthanol oder Benzol/Petroläther 60–95°), Schmp. 162° (Zers.).

$C_{14}H_{12}ClN_3S$ (289.8) Ber. N 14.50 S 11.06 Gef. N 14.37 S 10.94

N-[*N*-Phenyl-benzimidoyl]-thioharnstoff (**16a**): 0.72 g (0.002 Mol) **4c** werden in 18 ccm 0.5 *n* NaOH und 5 ccm Äthanol gelöst. Mit der Zeit scheidet sich ein Niederschlag ab. Nach 18–20 Stdn. wird mit Wasser versetzt und filtriert. Ausb. 0.44–0.48 g (86–94%), farblose Nadeln (aus Äthanol), Schmp. 206–209° (Zers.), identisch mit einem nach Literaturangaben¹⁵⁾ hergestellten Präparat. Durch Ansäuern des Filtrats und Extraktion mit Methylenchlorid werden 0.2 g (82%) Benzoesäure erhalten.

Entsprechend werden aus 0.78 g (0.002 Mol) **4f** in 18 ccm 0.5 *n* NaOH und 10 ccm Äthanol 0.4 g (78%) **16a** und 0.28 g (92%) Anissäure dargestellt.

O-Methyl-*N*-phenyl-*N'*-thiocarbamoyl-isoharnstoff (**16b**): 3.13 g (0.01 Mol) **5a** werden in 90 ccm 0.5 *n* NaOH gelöst. Nach 19 Stdn. wird von etwas Ungelöstem filtriert und das Filtrat mit 2 *n* H₂SO₄ auf pH 6 angesäuert. Das Produkt fällt als schnell koagulierender

²⁴⁾ A. Pinner, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 1600 (1889).

Niederschlag, Ausb. 1.6–1.8 g (77–86%). (Starkes Ansäuern des Filtrats fällt 0.7 g, 57%, Benzoesäure.) Große farblose Kristalle (aus Äthanol), Schmp. 108°.

$C_9H_{11}N_3OS$ (209.3) Ber. N 20.08 S 15.32 Gef. N 20.54 S 15.36

S-Methyl-N-phenyl-N'-thiocarbamoyl-isothioharnstoff (**16c**): Wie vorstehend wird aus 3.29 g (0.01 Mol) **6a** ein Öl erhalten, das mit Chloroform ausgeschüttelt wird. Der Extrakt wird mit Na_2SO_4 getrocknet, dann i.Vak. eingedampft. Das zurückbleibende, langsam kristallisierende Öl wird in heißem Benzol (15 ccm) aufgenommen, nach Zusatz von 30 ccm Petroläther (60–95°) kristallisieren 1.6 g (71%). Durch Aufarbeitung der Mutterlauge werden weitere 0.4 g (18%) erhalten. (Durch starkes Ansäuern der wäbr. Phase werden 1.05 g (86%) Benzoesäure gewonnen.) Große farblose Kristalle (aus Benzol/Petroläther 60–95°), Schmp. 88°.

$C_9H_{11}N_3S_2$ (225.3) Ber. S 28.46

Gef. S 28.64 Mol.-Gew. 250 (dampfdruckosmometrisch in Dioxan)

S,S'-Dimethyl-1-phenyl-diisodithiobiuret

a) Aus *1-Phenyl-dithiobiuret* und *Methyljodid* (nach Johnson³⁾): 2.11 g (0.01 Mol) 1-Phenyl-dithiobiuret in 15 ccm konz. Ammoniak und 15 ccm Äthanol werden mit 1.7 g (0.012 Mol) Methyljodid versetzt. Die Lösung entfärbt sich sehr schnell, bald fällt ein zuerst öliges Niederschlag. Nach 60 Min. wird mit Wasser versetzt und filtriert. Ausb. 0.80 g (56%).

b) Aus *S-Methyl-N-anilinothioformyl-isothioharnstoff* und *Methyljodid*: 4.5 g (0.02 Mol) *S-Methyl-N-anilinothioformyl-isothioharnstoff* und 3.4 g (0.024 Mol) Methyljodid werden in 25 ccm Äthanol 60 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser, Äther, dann mit gesättigter Sodalösung versetzt, die wäbr. Phase wird noch einmal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit Na_2SO_4 getrocknet, dann i.Vak. eingedampft. Ausb. 4.5 g (94%).

c) Aus *S-Methyl-N-phenyl-N'-thiocarbamoyl-isothioharnstoff* (**16c**) und *Methyljodid*: Entsprechend Methode b) werden aus 1.13 g (5 mMol) **16c** und 0.78 g (5.5 mMol) Methyljodid in 15 ccm Äthanol 1.1–1.2 g (92–100%) dargestellt. Lange farblose Nadeln (aus Äthanol), Schmp. 123° (Lit.³⁾: 122°). Die nach a–c) hergestellten Präparate sind identisch.

1-Phenyl-5-benzoyl-4-thio-biuret (**18a**): 1.0 g **8a** werden in 15 ccm 1*n* NaOH und 5 ccm Äthanol gelöst. Die zuerst klare gelbe Lösung trübt sich sehr schnell und erstarrt zu einem Brei. Nach 15 Min. wird mit 2*n* H_2SO_4 angesäuert, mit Wasser versetzt und filtriert, Ausb. 0.90 g (94%). Farblose bis hellgelbe Nadelchen (aus Äthanol), Schmp. 178° (Zers.).

$C_{15}H_{13}N_3O_2S$ (299.4) Ber. N 14.04 S 10.71 Gef. N 14.74 S 10.82

1-Phenyl-5-[4-methoxy-benzoyl]-4-thio-biuret (**18b**)

a) Durch Alkalibehandlung von **5e**: 3.0 g **5e** (Rohprodukt) werden in 75 ccm 0.5*n* NaOH und 65 ccm Äthanol gelöst. Nach 16–20 Stdn. wird mit 2*n* H_2SO_4 auf pH 6 angesäuert, mit Wasser versetzt und filtriert. Ausb. 1.7 g (76%).

b) Durch Alkalibehandlung von **17b**: 0.78 g (2.5 mMol) **17b** werden in 25 ccm 0.5*n* NaOH gelöst. Nach 15 Stdn. wird der zu einem Brei erstarrte Ansatz mit 2*n* H_2SO_4 auf pH 6 angesäuert, mit Wasser versetzt und filtriert. Ausb. 0.65–0.70 g (79–85%).

c) Durch Alkalibehandlung von **6h**: Analog Methode a) werden aus 0.66 g (1.75 mMol) **6h** in 15 ccm 0.5*n* NaOH und 10 ccm Äthanol 0.35–0.40 g (61–71%) dargestellt. Flache, farblose (in Lösung hellgelbe) Nadeln (aus Äthanol oder Acetonitril), Schmp. 202° (Zers.).

$C_{16}H_{15}N_3O_3S$ (329.4) Ber. S 9.73 Gef. S 9.96

S-Methyl-N-benzoyl-N'-phenylcarbamoyl-isothioharnstoff (19)

a) Aus **18a** und Methyljodid: 0.78 g (5.5 mMol) Methyljodid werden zu 1.5 g (5 mMol) **18a** in 15 ccm 0.5*n* NaOH und 35 ccm Äthanol gegeben. Die Lösung wird langsam farblos, allmählich scheiden sich Kristalle ab. Nach 60 Min. wird mit Wasser verdünnt und filtriert. Ausb. 1.2–1.3 g (77–83 %).

b) Aus *S-Methyl-N-benzoyl-isothioharnstoff* und Phenylisocyanat: 1.19 g (0.01 Mol) Phenylisocyanat werden zu 1.94 g (0.01 Mol) *S-Methyl-N-benzoyl-isothioharnstoff* in 15 ccm absol. Methylenchlorid gegeben. Nach 5 Stdn. werden 1.5 g **19** abfiltriert. Die Mutterlauge wird i. Vak. eingedampft und der kristalline Rückstand mit 15 ccm Äthanol versetzt. Weitere 1.4 g werden abfiltriert. Gesamtausb. 2.9 g (92 %). Farblose Kristalle (umgefällt aus Methylenchlorid/Petroläther 40–60°), Schmp. 166–168° (Zers.).

$C_{16}H_{15}N_3O_2S$ (313.4) Ber. N 13.41 S 10.23 Gef. N 13.44 S 10.29

[131/72]